Über die Konstitution des Dioxypyridins von Kudernatsch

und über die vermeintlichen isomeren 9-Benzal- und 9-Anisalfluorene.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen
vorgelegt

von

Fritz Weng
aus Adelsheim/Baden

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen
1932

Dekan: Prof. Dr. Machatschki.

Berichterstatter: Prof. Dr. Kliegl.

Von der Fakultät angenommen: 12. Mai 1932.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. A. Kliegl,

auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde, danke ich aufs herzlichste für sein stetes Interesse, sowie für seine vielseitige Unterstützung und Förderung, die er mir während meiner Studienzeit, meiner Assistententätigkeit und vor allem bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ.

Gleichzeitig erlaube ich mir, dem Vorstand des Chemischen Instituts,

Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer,

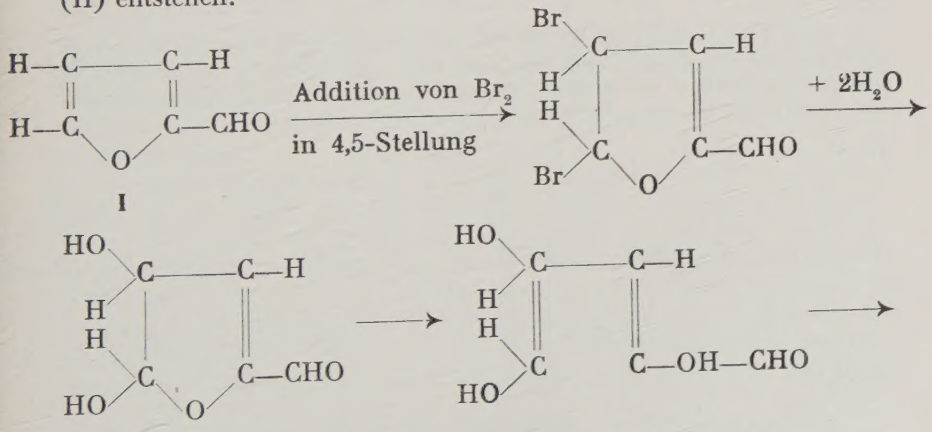
für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548026_0066

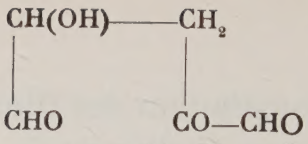
Über die Konstitution des Dioxypyridins von Kudernatsch.

Durch Einwirkung von einem Mol Brom auf Furfurol (I) in verdünnter wässeriger Lösung erhielt E. Walz[1]) eine Reaktionsflüssigkeit, aus der beim Destillieren mit Wasserdampf neben Ameisensäure eine in Wasser leicht lösliche Substanz mit Aldehydeigenschaften überging. Das Destillat lieferte beim Versetzen mit essigsaurem Phenylhydrazin ein Diphenylhydrazon von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}ON_4$. Wenn es auch nicht gelang den zugrundeliegenden Dialdehyd unmittelbar aus dem Wasserdampfdestillat oder durch Spaltung des Diphenylhydrazons zu gewinnen, so kann doch nach den Ergebnissen, die F. Teller[2]) bei der Untersuchung des genannten Diphenylhydrazons erhalten hat, als sicher angenommen werden, daß es sich hier um den Dialdehyd der Äpfelsäure (III) handelt. Die Entstehung dieses Aldehyds aus Furfurol läßt sich nur deuten, wenn man mit Walz annimmt, daß sich zunächst Brom an eine der beiden Doppelbindungen des Furfurols addiert. Durch Austausch der beiden Bromatome gegen Hydroxyl und Aufspaltung des Furfurolringes an der Sauerstoffbrücke könnte dann, je nachdem die Addition des Broms in 2,3- oder 4,5-Stellung erfolgt ist, der Dialdehyd der α-Keto-β- (bzw. γ-) oxyglutarsäure (II) entstehen:



I

[1]) E. Walz, Dioxypyridin aus Furfurol. Diss. Tübingen 1924.
[2]) F. Teller, Über die Aufspaltung des Furfurols durch Brom und Chlor und die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Spaltprodukte. Diss. Tübingen 1924.



II

Dieser müßte sich unter Aufnahme von Wasser entweder unmittelbar

$$CHO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CHO + HOH$$
$$= CHO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO + HCOOH$$

III

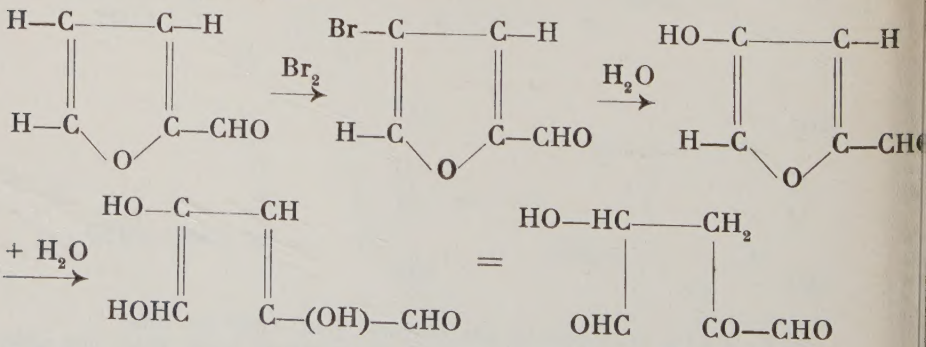
oder nach Umwandlung in den Halbaldehyd der α,β- bzw. α,γ-Dioxyglutarsäure (IV) (intramolekulare Cannizzaro'sche Reaktion) in Äpfelsäuredialdehyd und Ameisensäure spalten [3])

$$CHO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CHO + HOH =$$
$$CHO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH =$$
$$CHO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO + HCOOH$$

III

Eine unmittelbare Spaltung von 1,2-Carbonylverbindungen im Sinne der obigen Formulierung ist meines Wissens noch nicht beobachtet worden. Gegen die angenommene intramolekulare Cannizzaro'sche Reaktion kann allerdings eingewendet werden, daß sie in der Regel nur in alkalischem Medium vor sich geht, während es sich hier um eine ausgesprochen mineralsaure Lösung handelt. Nach Denis [4]) wandelt sich Methylglyoxal beim Erhitzen mit

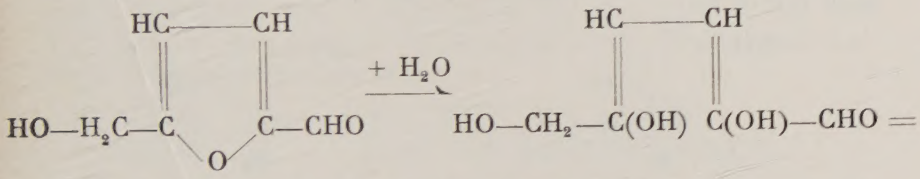
[3]) Eine weitere Möglichkeit, die Walz nicht vorsieht, ist die Substitution des Furfurols durch Brom in einer der beiden β'-Stellungen. Sie bringt aber nichts grundsätzlich Neues, sondern stellt lediglich eine Variante der Walz'schen Deutung dar.



[4]) Denis, Am. 38. 584 [1907].

IV

Wasser auf 100°, also ohne Zusatz von Alkali, allerdings langsam und unvollständig in Glykolsäure um. Möglicherweise spielt hierbei jedoch Alkali, das aus dem Glas aufgenommen worden sein kann, eine Rolle. Zur Stütze der Auffassung von Walz dürfte aber der Hinweis auf die Spaltung des Oxymethylfurfurols durch starke Mineralsäuren in Lävulinsäure und Ameisensäure[5]) dienen; ein Vorgang der dem Zerfall des Dialdehyds der Ketooxyglutarsäure bzw. des Halbaldehyds der Dioxyglutarsäure ganz analog ist und nur dadurch noch kompliziert wird, daß dort (bei der Bildung der Lävulinsäure) noch eine zweite intramolekulare Oxydation erfolgt:



$$HO.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.CHO + H_2O = HO.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CHO + H.COOH =$$
$$HO.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CHO + HCOOH = CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$$

Wenn Walz die erste Möglichkeit, nämlich die unmittelbare Spaltung des Keto-oxy-glutarsäuredialdehyds gar nicht in Betracht zieht, so ist dies wohl darin begründet, daß ihn, wie wir noch sehen werden ein weiterer Umstand nötigt, die Umwandlung dieses Dialdehyds in den Halbaldehyd der Dioxyglutarsäure anzunehmen.

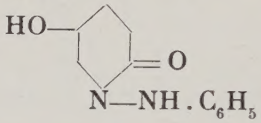
Ob die Addition von Brom in 3,4 oder 4,5-Stellung erfolgt, läßt sich zunächst nicht entscheiden. In beiden Fällen würde schließlich Äpfelsäuredialdehyd und Ameisensäure resultieren. Daß die Ausbeute an ersterem eine recht bescheidene ist, kann nach den Erfahrungen, die Wohl und Mitarbeiter[6]) mit dem Weinsäuredialdehyd und anderen Oxyaldehyden gemacht haben, nicht Anstoß erregen.

Zu einem in quantitativer Beziehung wesentlich besseren Ergebnis gelangt man, wenn man die bromierte Furfurollösung unmittelbar, d. h. ohne sie vorher erhitzt zu haben mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Die hierbei eintretende Ausscheidung besteht aber nicht aus dem Diphenylhydrazon des Äpfelsäurealdehyds, sondern stellt ein Gemisch von zwei Stoffen dar, die sich dank der sauren Eigenschaften des einen von ihnen durch Behandlung mit Kalilauge leicht trennen lassen. Der in Lauge unlösliche

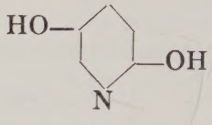
[5]) Kiermayer, Ch. Z. 19. 1003—1004. A. van Ekenstein und Blanksma, B. **43.** II. 2356 [1910].

[6]) Wohl und Mylo, B. **45.** 323 [1912]: „Oxyaldehyde sind gegen Alkalien und Säuren höchst empfindlich."

rote Rückstand ist der Hauptsache nach das Hydrobromid einer gelben Base von der Zusammensetzung $C_{17}H_{14}N_4$, während der sauren farblosen Substanz die Formel $C_{11}H_{10}O_2N_2$ zukommt. Ihre eingehende Untersuchung durch Walz hat zu dem Ergebnis geführt, daß hier 1-Anilido-5-oxy-2-pyridon (V) vorliegt; denn durch Reduktion mit Natriumamalgam oder durch Erhitzen mit Phosphorpentabromid läßt sich die Verbindung in Anilin bzw. Tribromanilin einerseits und ein Dioxypyridin andererseits spalten, das sich mit dem von Kudernatsch zuerst beschriebenen Dioxyderivat des Pyridins identisch erwies [7]).



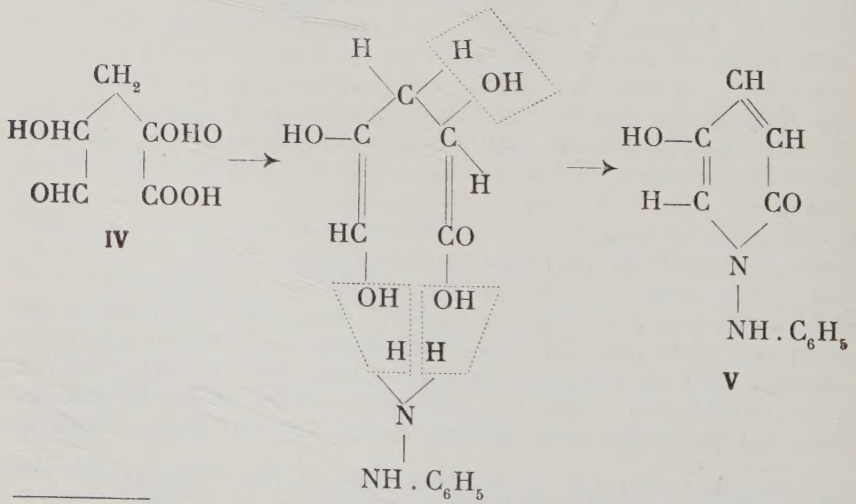
V



VI

Kudernatsch glaubt nachgewiesen zu haben, daß sich in diesem Dioxypyridin die beiden Hydroxylgruppen in 2,5-Stellung befinden (VI). Gegen seinen Konstitutionsbeweis sind bis jetzt Einwendungen nicht erhoben worden. Im Gegenteil, sein Dioxypyridin hat wiederum als Grundlage für die Konstitutionsbestimmung anderer Pyridinderivate gedient [8]).

Walz erklärt die Entstehung des Anilidopyridins ausgehend von dem oben schon als Zwischenprodukt angenommenen Halbaldehyd der α-γ-Oxyglutarsäure.



IV

V

[7]) M. **18.** 613—628 [1897].
[8]) Königs, Gerdes, Sirot, B. **61.** 1022—30 [1928].

Er entscheidet damit zugleich die Frage, ob das Brom sich an das Furfurol in 2,3- oder 4,5-Stellung addiert, zugunsten der 4,5-Addition.

Zu der Wiederaufnahme der Untersuchung hat die Überzeugung von A. Kliegl geführt, daß in der Beweisführung von Walz ein Fehler stecken müsse. Dieser Verdacht ist hauptsächlich durch den Umstand veranlaßt, daß sich für das zweite aus bromierter Furfurollösung und essigsaurem Phenylhydrazin entstehende Produkt, das von F. Teller untersucht wurde, keine vernünftige Konstitutionsformel finden ließ. Teller leitet die Base $C_{17}H_{14}N_4$ von dem 2-Keto-4-oxyglutar-dialdehyd (II) ab und stellt folgende Bildungsgleichungen auf:

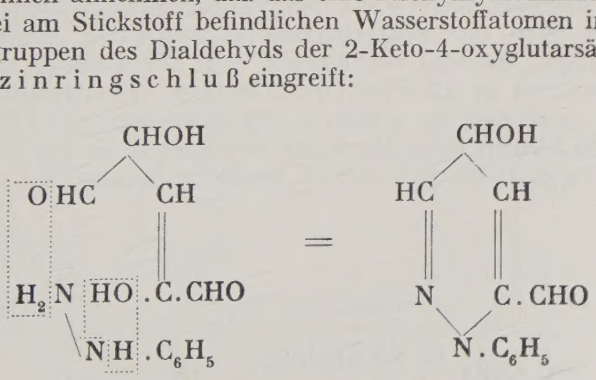
1) $C_5H_4O_2 + Br_2 + H_2O = C_5H_6O_4 + 2\ HBr$
Furfurol 2-Keto-4-oxyglutarsäuredialdehyd

2) $C_5H_6H_4 + 2\ C_6H_8N_2 = C_{17}H_{14}N_4 + 4\ H_2O$
Phenylhydrazin

Aus Gleichung 2) ist ersichtlich, daß zwei Moleküle Phenylhydrazin mit dem Dialdehyd unter Abspaltung von vier Molekülen Wasser reagieren. Ersetzt man das Phenylhydrazin durch assymetrisches Methyl-phenylhydrazin, so entsteht eine Substanz von ganz anderen Eigenschaften nach der Gleichung:

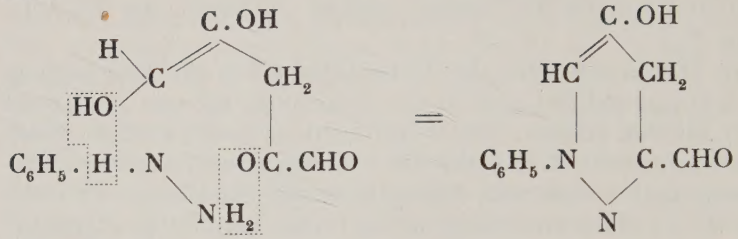
$$C_5H_6O_4 + 2\ C_7H_{10}N_2 = C_{18}H_{18}ON_4 + 2\ H_2O + CH_3OH$$

Der Versuch zeigt, daß bei der Bildung der Base $C_{17}H_{14}N_4$ zwei Ringschlüsse unter Beteiligung des Imid-Wasserstoffatoms beider Phenylhydrazinmoleküle erfolgen. Einer dieser Ringschlüsse ist leicht zu formulieren. Man darf als wahrscheinlich annehmen, daß das eine Phenylhydrazinmolekül mit seinen drei am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatomen in die 1,4-Carbonylgruppen des Dialdehyds der 2-Keto-4-oxyglutarsäure unter Pyridazinringschluß eingreift:



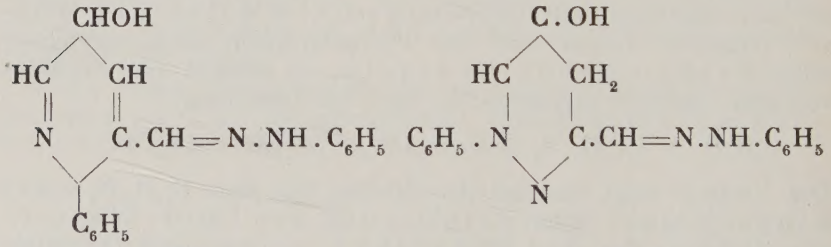
VII

oder:



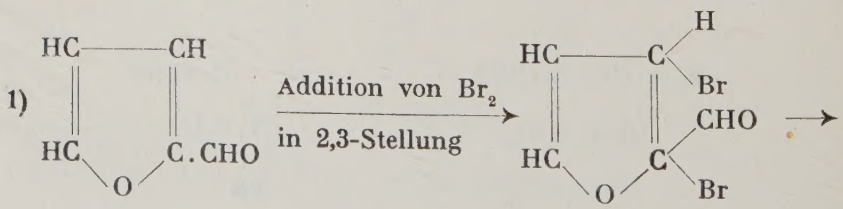
VII a

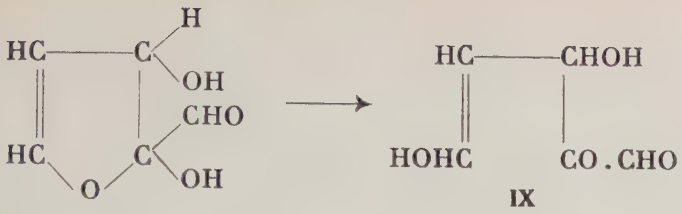
Das entstehende Pyridazinderivat (VII bzw. VII a) hat noch eine Aldehydgruppe der gegenüber sich das zweite Molekül Phenylhydrazin unter Abspaltung eines Moleküls Wasser betätigen kann. Unverständlich aber bleibt, wie sich aus dem hierbei entstehenden Phenylhydrazon (VIII und VIII a) unter Beteiligung des noch verfügbaren Imidwasserstoffatoms ein weiteres Wassermolekül abspalten und ein zweiter Ring bilden soll.



VIII VIII a

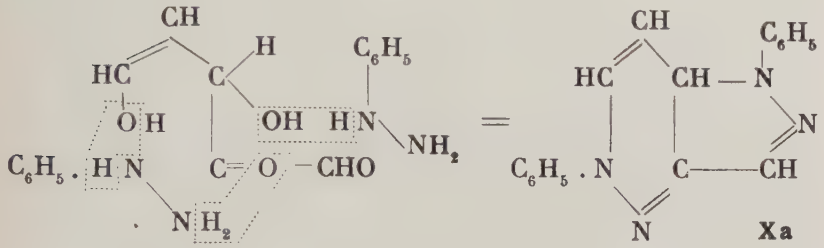
Auch alle sonstigen von Teller angestellten Konstruktionen führten zu keinem auch nur einigermaßen befriedigenden Ergebnis. Viel günstiger lägen aber die Verhältnisse, falls die Addition des Broms an das Furfurol in 2,3-Stellung erfolgte. Die Reaktion würde dann zum Dialdehyd der α-Keto-β-oxy-glutarsäure (IX) führen, der mit zwei Molekülen Phenylhydrazin zwanglos unter Pyridazin- und Pyrrazol-Ringschluß reagieren könnte (X a und X b):





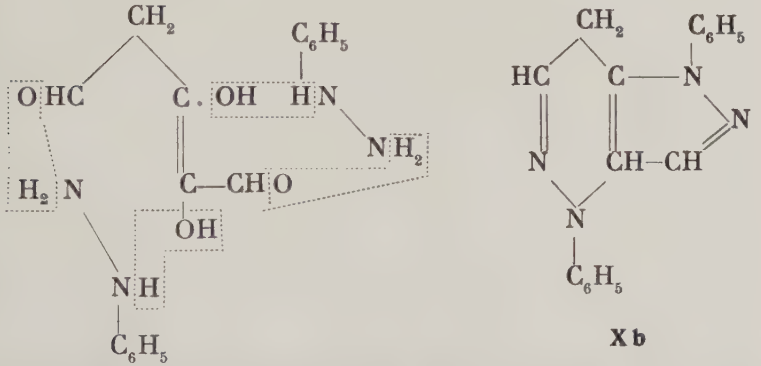
IX

2a)



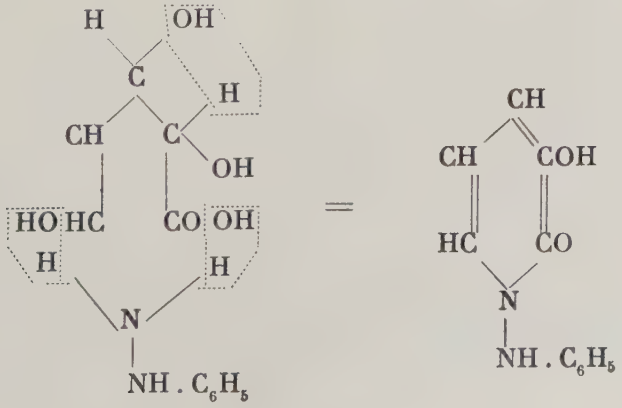
Xa

2b)



Xb

Die notwendige Folgerung wäre dann aber, daß unser Anilido-oxypyridon die Hydroxylgruppe nicht in 5-, sondern in 3-Stellung trägt.



Das daraus durch Spaltung sich ergebende Dioxypyridin müßte dann die 2, 3-Dioxyverbindung sein, wozu die Konstitutionsbestimmung von Kudernatsch in Widerspruch steht.

Es ergeben sich somit zwei Möglichkeiten:

Entweder ist Walz mit seiner Deutung der Reaktion vollständig auf einen Irrweg geraten oder aber die Konstitution des fraglichen Dioxypyridins ist falsch bestimmt. Da alle Versuche, aus der bromierten Furfurollösung die von Walz angenommenen Zwischenprodukte zu isolieren oder sie sonst aus Furfurol zu gewinnen, nach den Erfahrungen meiner Vorgänger Walz und Teller als aussichtslos erachtet werden mußten, so war ich bemüht, wenigstens dadurch Anhaltspunkte für die Richtigkeit der Walz'schen Anschauung zu erlangen, daß ich die Veränderungen, die in der bromierten Furfurollösung vor sich gehen sollten, mit maßanalytischen Methoden zu verfolgen suchte. Nach dem Reaktionsschema von Walz entstehen zunächst pro Mol Furfurol beim Bromieren zwei Mol Bromwasserstoff; weiterhin bildet sich dann infolge der Umwandlung des Keto-oxyglutarsäurealdehyds in Dioxyglutarsäurehalbaldehyd noch ein Mol organische Säure. Das Titrationsergebnis meiner Versuche schien zunächst dem vollkommen zu entsprechen. Die bromierte Furfurollösung verbrauchte unmittelbar nach der Herstellung zur Neutralisation gegen Phenolphtalein zwei Äquivalente Lauge bezogen auf ein Mol Furfurol. Die hierbei titrierte Säure war ausschließlich Bromwasserstoffsäure, denn die neutralisierte Lösung erforderte beim Titrieren mit Silbernitratlösung und Kaliumbichromat die der vorher zur Neutralisation nötigen Menge Alkali äquivalente Menge Silbernitrat. Wurde aber die Titration mit Alkali erst nach längerem Stehen der Lösung vorgenommen, so war der erforderliche Alkaliverbrauch größer. Die Aciditât der Lösung nahm fortwährend langsam zu, bis sie drei Äquivalente Säure pro Mol Furfurol erreicht hatte. Die Geschwindigkeit, mit der diese Aciditätszunahme erfolgte, entsprach allerdings nicht meinen Erwartungen, denn Walz erhält aus der bromierten Furfurollösung, ohne daß sie längere Zeit gestanden hat, beim Versetzen mit essigsaurem Phenylhydrazin, namentlich dann, wenn die Lösung vorher auf 28—30° gebracht worden ist, reichliche Mengen von Anilidooxypyridon- das nach ihm nur aus Dioxyglutarsäurehalbaldehyd entstehen kann, woraus zu schließen ist, daß die Umwandlung des Keto-oxyglutarsäuredialdehyds in die Aldehydosäure verhältnismäßig rasch vor sich geht. Die Titrationsversuche dagegen zeigten, daß die Aciditätszunahme sehr langsam erfolgt. Sie betrug innerhalb der ersten 24 Stunden nur 0,25 Säureäquivalente und kam erst nach 16 Tagen vollständig zum Stillstand. Beim Destillieren der zur Ruhe gekommenen Lösung mit

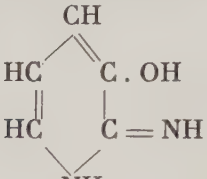
Wasserdampf ergab sich ein Destillat, in dem kein Äpfelsäurealdehyd sondern nur Ameisensäure nachgewiesen werden konnte. In einem andern, nicht erhitzten Teil dieser Lösung erzeugte zwar essigsaures Phenylhydrazin eine rötlich-braune, harzige Fällung, aus ihr konnte aber nichts Kristallisiertes isoliert werden. Aus den Ergebnissen dieser Versuche kann auf die Entstehung von Dioxyglutarsäurehalbaldehyd nicht geschlossen werden; die Aciditätszunahme rührt offenbar von der Bildung von Ameisensäure her. Wenn daneben Äpfelsäuredialdehyd nicht mehr festzustellen war, so mag das seinen Grund in der leichten Zersetzlichkeit dieser Verbindung haben.

Nachdem auf diesem Wege eine weitere Aufklärung nicht erwartet werden konnte, ging ich dazu über, mich mit der Konstitution des Dioxypyridins zu beschäftigen. Ich verzichte hier darauf, den ganzen Gedankengang von Kudernatsch zu wiederholen, da er in der Dissertation von Walz bereits dargelegt ist. Außer Zweifel steht, daß für das fragliche Dioxypyridin nur die Formeln der 2,3- und 2,5-Dioxyverbindung in Frage kommen. Kudernatsch trifft die Auswahl zwischen diesen beiden Formeln auf Grund des negativen Ausfalls einer Reaktion, die für zweiwertige Phenole mit orthoständigen Hydroxylgruppen in der Benzolreihe charakteristisch ist: Unser Dioxypyridin läßt sich nicht mit o-Phenylendiamin kondensieren. Deshalb entscheidet er sich für die 2,5-Formel.

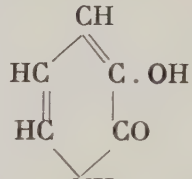
Diese Art der Beweisführung hat schon bei Walz Bedenken verursacht. Es fand sich aber damals noch kein Weg, auf dem die Berechtigung seiner Bedenken hätte erwiesen werden können. Seine Versuche über die Konstitution des Dioxypyridins kranken an demselben Fehler, wie das Verfahren von Kudernatsch. Sie haben aber dazu beigetragen, die Unsicherheit der von Kudernatsch und auch von Walz angewandten Methode ins richtige Licht zu stellen.

Walz hat sein dem fraglichen Dioxypyridin entsprechendes Anilido-oxypyridon in ein Amidooxypyridin mit der Amidogruppe in 2-Stellung übergeführt. Dieses wurde mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Die dabei zu erwartende Acetylverbindung sollte beim Destillieren unter Abspaltung von Essigsäure in ein Pyridoxazol übergehen, falls Amino- und Hydroxylgruppe sich in 2,3-Stellung befänden. Die Acetylierung ergab nun eine Tri- und eine Di-acetylverbindung. Die erstere kam für die Pyridoxazolbildung gar nicht in Frage; die Diacetylverbindung lieferte beim Destillieren kein Pyridoxazol, sondern erlitt weitgehende Zersetzung. Die Entstehung einer Triacetylverbindung zeigt, daß das Aminooxypyridin auch in der Pyridoniminform (XI) reagieren kann, denn nur von einer solchen läßt

sich eine Triacetylverbindung ableiten. Dann sind für die nicht näher untersuchte Diacetylverbindung vier Formeln denkbar, darunter drei solche, die sich vom Imidopyridon ableiten.



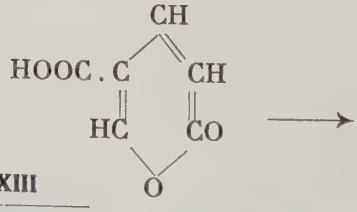
XI



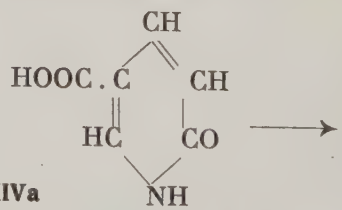
XII

Für die Bildung des Oxazolrings ist aber neben der Hydroxylgruppe noch eine intakte Aminogruppe erforderlich. Pyridoniminderivate können also keine Oxazole geben. Analoges gilt für die Bildung des Diazinrings aus o-Dioxyverbindungen und o-Diaminen. Beliebt etwa dem Dioxypyridin von Kudernatsch sich gegenüber o-Phenylendiamin als Oxypyridon (XII) zu benehmen, so kann keine Kondensation eintreten, auch wenn ein 2,3-Derivat vorliegt. Der negative Ausfall solcher Versuche zu ortho-Kondensationen, der in der Benzolreihe als beweisend gegen die o-Stellung angesehen werden müßte, besagt hier in der Pyridinreihe demnach gar nichts.

Es ist mir gelungen auf einem ganz einwandfreien Wege über die Konstitution des fraglichen Dioxypyridins Klarheit zu gewinnen. In der Literatur ist zweimal — von Mills und Widdows einerseits und von Tschitschibabin andererseits[9]) — das 2-Chlor-5-amino-pyridin beschrieben. Seine Konstitution ist durch den Weg, den Mills und Widdows zu seiner Gewinnung eingeschlagen haben, vollständig sichergestellt. Cumalinsäure (XIII) geht bei Einwirkung von Ammoniak in 6-Oxynicotinsäure (XIV) über[10]). Diese liefert, erst mit Phosphorpentachlorid und dann mit Ammoniak behandelt das Amid der 6-Chlornicotinsäure (XV), das sich nach dem Hofmann'schen Verfahren in 2-Chlor-5-aminopyridin verwandeln läßt.



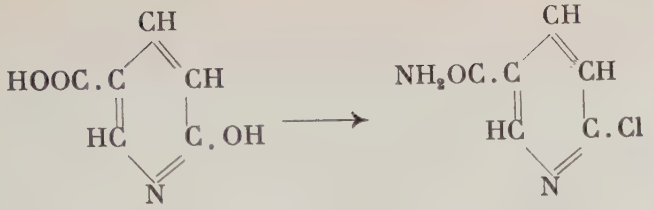
XIII



XIVa

[9]) Mills und Widdows, Journ. chem. Soc. London **93.** 1372—1384 [1908]; A. E. Tschitschibabin und J. G. Bylinkin, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **50.** 471—83 [1918].

[10]) v. Pechmann, B. **17 b,** 2390 [1884].



XIVb XV

Walz hatte aus seinem Anilido-oxypyridon ein Chloroxypyridin hergestellt, bei dem sich das Chloratom in 2-Stellung befindet, während für die Stellung der Hydroxylgruppe die 3- oder 5-Stellung in Betracht kommt. Die Entscheidung darüber und damit auch die Klärung der Konstitution des Dioxypyridins von Kudernatsch mußte sich leicht treffen lassen, wenn es gelang, die Aminogruppe des Chloraminopyridins von Mills und Widdows durch Hydroxyl zu ersetzen. Ergab sich dabei ein Chloroxypyridin, das identisch mit der Verbindung von Walz war, so kamen alle Bedenken gegen den Konstitutionsbeweis von Kudernatsch in Wegfall; andernfalls war damit der sichere Beweis erbracht, daß sich die Hydroxylgruppen in dem Dioxypyridin von Kudernatsch in 2,3-Stellung befinden.

Die Diazotierung des 5-Amino-2-chlorpyridins verläuft ganz glatt, sehr schlecht dagegen das Verkochen der recht beständigen Diazoniumsalzlösung. Immerhin gelang es auf diese Weise trotz sehr reichlicher Bildung von unbrauchbarem Nebenprodukt in einer Ausbeute von 15 Prozent zu dem gesuchten 2-Chlor-5-oxy-pyridin zu gelangen. Sein Schmelzpunkt (157,5°—158°) unterscheidet sich zwar von dem des Walz'schen Präparates (163°—164°)[11]) nur wenig, die Mischprobe ergab aber eine derart starke Depression, daß sich weitere Feststellungen zum Nachweis der Nichtidentität erübrigten.

Die Verbindung von Kudernatsch ist demnach 2,3-Dioxypyridin. Das Anilidooxypyridon von Walz ist als 3-Oxy-Verbindung anzusprechen. Die Numerierung aller aus ihm gewonnenen Derivate des Dioxypyridins und ebenso von allen in der Arbeit von Königs, Gerdes, Sirot[8]) beschriebenen Pyridinabkömmlingen ist dementsprechend zu ändern.

Durch den Nachweis, daß wir es hier durchweg mit 2,3-Pyridinderivaten zu tun haben, wird auch der stärkste Einwand gegen die Deutung, die Walz für die Reaktion zwischen Brom und Furfurol gegeben hat, hinfällig.

---

[11]) Eigener Befund: 166°.

Die Bildung von Kondensationsprodukten aus Phenylhydrazin und den bei der Bromierung des Furfurols entstehenden Stoffen ließ erwarten, daß auch mit andern, eine freie Aminogruppe enthaltenden Verbindungen, wie z. B. aromatischen Aminen Kondensation eintreten würde. Tatsächlich gibt die bromierte Furfurollösung mit Anilin- und Toluidinsalzen langsam bei Gegenwart von freier Mineralsäure, rasch und reichlich nach dem Versetzen mit Natriumacetat Ausscheidungen, aus denen indes nur sehr kleine Mengen kristallisierter Substanz herausgearbeitet werden konnten. Ich bin diesen Beobachtungen wegen der schlechten Ausbeuten nicht weiter nachgegangen. Der einzige Erfolg, den ich in dieser Beziehung zu verzeichnen hatte, war die unmittelbare Darstellung von 2,3-Dioxypyridin aus bromierter Furfurollösung und Ammoniak. Die Rohausbeute konnte allerdings nicht über 20 % der Theorie gesteigert werden, während nach den Angaben von Walz auf dem Umweg über das Anilidooxypyridon 26—32 % zu erhalten sind. Da aber das neue Verfahren billiger und einfacher in der Ausführung ist, so erscheint es mir doch als Darstellungsmethode empfehlenswert.

Fügt man Brom (1 Mol) zu einer ätherischen Lösung von Furfurol (1 Mol), so erfolgt beim Durchschütteln mit Eiswasser Entfärbung und ein Teil des Reaktionsproduktes tritt in das Wasser über. Während sich aus dem Äther nichts isolieren läßt — beim Abdestillieren oder spätestens nach dem Abdestillieren setzt plötzlich eine explosionsartige Zersetzung ein — kann man aus der wässrigen Phase nach dem Neutralisieren mit Natriumbikarbonat durch Zugabe von Ammonacetat eine Substanz von der Zusammensetzung $C_5H_4O_2NBr$ abscheiden, die nach ihrem ganzen Verhalten für ein Bromdioxypyridin angesprochen werden muß. Daß sich auch hier die beiden Hydroxylgruppen in 2,3-Stellung befinden, hat umso mehr Wahrscheinlichkeit, als die Substanz dieselbe blaue Eisenchloridreaktion gibt wie 2,3-Dioxypyridin. Ich habe versucht, den Ort des Broms zu bestimmen, für den demnach 4-, 5- oder 6-Stellung in Betracht kommt. Leider bin ich aber nicht zum Ziel gelangt. Jedoch glaube ich auf Grund der nachstehend beschriebenen Versuche die 5-Stellung ausscheiden zu können.

In den Lehrbüchern ist angegeben, daß im Kern halogenierte Pyridinderivate im Gegensatz zu den Halogensubstitutionsprodukten des Benzols in hohem Maße austauschfähig sind, wenn sich das Halogen in α- oder γ-Stellung befindet. Man konnte daher daran denken, bei meiner Verbindung zunächst durch Prüfung der mehr oder weniger großen Beweglichkeit des Broms die Frage zu entscheiden, ob α- oder γ- bzw. β-Stellung in Frage kommt. Es hat sich aber bei Durchsicht der einschlägigen Literatur gezeigt, daß aus der

Austauschfähigkeit einigermaßen sichere Schlüsse nicht gezogen werden können, da die Unterschiede zu gering sind.

Die folgende Zusammenstellung von Beispielen (S. 18) wird dies klar machen und auch zeigen, daß die Austauschfähigkeit nicht nur von der Stellung des Halogens, sondern auch von der Natur der Austauschkomponente abhängt.

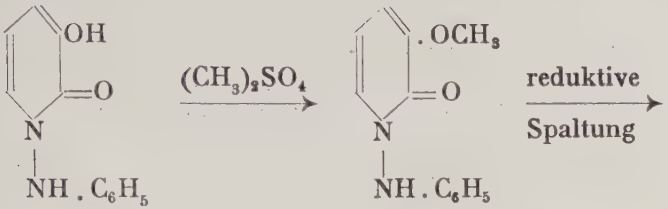
Weiterhin ist noch der teils auflockernde, teils festigende Einfluß zu berücksichtigen, den andere Substituenten am Pyridinkern auf das auszutauschende Halogen ausüben. Ein gutes Beispiel hierfür findet sich in der Dissertation von Walz: Die Umsetzung von 2-Chlor-3-oxy-pyridin mit Ammoniak konnte nicht bewerkstelligt werden; dagegenließ sich beim Methyläther dieser Verbindung das Chlor gegen die Aminogruppe bei Gegenwart von etwas Kupfersalz durch siebenstündiges Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 150° leicht erreichen.

Zunächst wurden vergebliche Versuche angestellt, das Brom durch Erhitzen mit Alkoholatlösungen gegen Alkoxyl auszutauschen, bei denen sich zeigte, daß eine Umsetzung nur schwer erfolgt. Bei 150° war keine wesentliche Einwirkung festzustellen. Von Versuchen bei höherer Temperatur wurde Abstand genommen, weil völlige Zersetzung oder Umlagerung der zu erwartenden O-Alkylverbindung in die N-Alkylverbindung befürchtet wurde. Sehr glatte Reaktion dagegen erfolgt beim 2—3 Minuten langen Erhitzen von Bromdioxypyridin mit Anilin auf die Siedetemperatur des letzteren. Dabei treten aber zwei Moleküle Anilin mit einem Molekül Bromdioxypyridin in Reaktion; es wird nicht nur das Brom, sondern auch eine Hydroxylgruppe gegen den Anilidorest ausgetauscht. Da 2,3-Dioxypyridin unter den gleichen Bedingungen mit Anilin nicht reagiert, so muß aus dem Versuch gefolgert werden, daß eine der beiden Hydroxylgruppen unter dem Einfluß des Broms leicht beweglich wird. Ein Schluß auf den Ort des Broms kann daraus allerdings zunächst nicht gezogen werden, da jede für das Brom in Betracht kommende Stellung im o- oder p-Verhältnis zu einer der beiden Hydroxylgruppen steht.

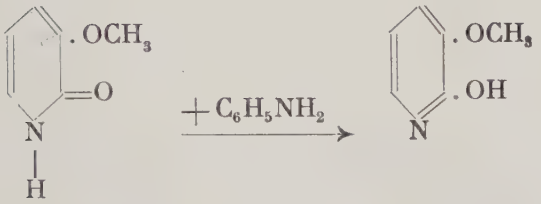
Durch Behandlung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung läßt sich mein Bromdioxypyridin in einen Mono-methyläther überführen, der wie das Ausgangsmaterial eine blaue Eisenchloridreaktion gibt. Methyliert man 2,3-Dioxypyridin in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat, so erhält man ebenfalls einen durch blaue Eisenchloridreaktion ausgezeichneten Monomethyläther (Schmp. 129,5°—130°). Einen andern Monomethyläther des 2,3-Dioxypyridins (Schmp. 115°), der mit Eisenchlorid keine Färbung gibt, hat Walz durch Methylieren von 3-Oxy-1-anilido-2-pyridon (XVI) und reduktive Spaltung des hierbei ent-

Halogen-derivat	umgesetzt mit	Versuchs-Bedingungen	Austausch-Produkt	Literatur
Chlorbenzol	verd. NaOH	300° 20 Std.	Phenol	Dusard und Bardy C. r. **74**, 1051 [1872] K.H. Meyer u. F. Bergius B. **47** III. 3155 [1914]
4-Chlor-pyridin	$NaOCH_3$-Lösung	100° 36 „	4-Methoxy-pyridin	L. Haitinger und A. Lieben, M. **6**. 320 [1886].
4-Chlor-pyridin	$CH_3CH_2CH_2ONa$	150° 8-10 „	4-Oxypyridin-propyläther	E. Königs und L. Neumann, B. **48**, 958 [1915]
4-Chlor-pyridin	wäßrige C_6H_5ONa-Lösung	150° 8-10 „	4-Oxypyridin-phenyläther	
4-Chlor-pyridin	Chlorzink-ammoniak	220-230° 4-5„	4-Aminopyridin	B. Emmert und W. Dorn, B. **48**, 691 [1915]
2-Chlor-pyridin	$NaOCH_3$-Lösung	6 Std. kochen	2-Methoxy-pyridin	T. B. Grave, Am. Soc. **46** I. 1460 [1924]
2-Chlor-pyridin	Chlorzink-ammoniak	220° 5 Std.	2-Aminopyridin	O. Fischer, B. **32**, 1301 [1899]
2-Chlor-pyridin	Anilin	220° 5 „	2-Anilinopyridin	
2-Brom 3-aethoxy-pyridin	C_2H_5ONa-Lösung	130° 3 „	2, 3-Diaethoxy-pyridin	Königs, Gerdes, Sirot, B. **61**, 1028 [1928]
3-Brom-pyridin	alkohol. Kali	160° 24 „	3-Aethoxy-pyridin	H. Weidel und F. Blau, M. **6**, 652 [1886]
3-Brom-pyridin	C_2H_5ONa-Lösung	150° 48 „	3-Aethoxy-pyridin	
3, 5-Dichlor-pyridin	C_2H_5ONa-Lösung	190-200° 5 „	3, 5-Dioxy-pyridindiäthyl-äther	W. J. Shell, Journ. **93**, 1998 [1908]
3, 5-Dibrom-pyridin	C_2H_5ONa-Lösung	150° 48 „	3, 5-Dioxy-pyridindiäthyl-äther	H. Weidel und F. Blau, M. **6**, 663, [1886].
2, 3, 4, 5-Tetrachlor-pyridin	alkohol. Ammoniak	130-140° 3 „	2, 3, 5-Trichlor-4-aminopyridin	W. J. Shell und Dootson, Soc. **77**, 3 [1888].

stehenden 3-Methoxy-1-anilido-2-pyridons (XVII) erhalten.

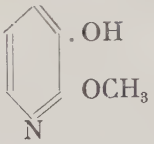


XVI XVII



XVIIIa XVIIIb

Da in diesem Falle durch die Entstehung die Konstitutition als 3-Methoxyverbindung (XVIII a und XVIII b) sicher steht, so ist damit zugleich festgelegt, daß der von mir aus 2,3-Dioxypyridin und Dimethylsulfat gewonnene Methyläther die 2-Methoxyverbindung darstellt (XIX), denn die Möglichkeit, daß

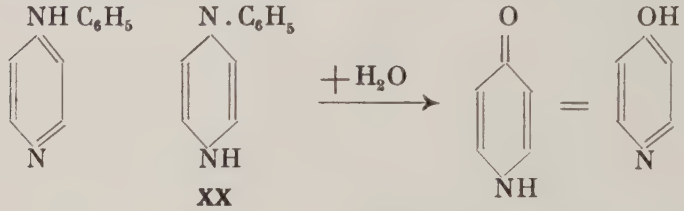


XIX

das 2,3-Dioxypyridin als Pyridon am Stickstoff methyliert worden ist, kann im Hinblick auf die gewählten Versuchsbedingungen wohl ausgeschlossen werden. Beim Bromdioxypyridin wird unter den gleichen Versuchsbedingungen die Methylierung in gleicher Weise erfolgt sein: ich darf demnach das Methylierungsprodukt als 2-Methoxyverbindung ansprechen.

Beim Erhitzen mit Anilin tauscht die Substanz, wie das nicht-methylierte Dioxybrompyridin, sowohl das Brom, als auch die freie Hydroxylgruppe gegen Anilidoreste aus. Demnach ist es die 3-Hydroxylgruppe, die durch das Brom beweglich gemacht wird. Man darf daher vermuten, daß sich das Brom in o- oder p-Stellung (= 4- oder 6-Stellung) zu dieser Hydroxylgruppe befindet.

Diese Vermutung fand ihre Bestätigung durch die Hydrolyse, die das Dianilidoprodukt durch Mineralsäure erleidet. Unter Austritt von einem Anilidorest bildet sich ein Oxy-methoxy-anilido-pyridin. Abhydrolysiert kann ein Anilidorest aber nur dann werden, wenn das Anilidopyridinderivat in der Lage ist, sich in die Pyridon-iminform (XX) umzulagern, und dies ist wiederum nur möglich, sofern sich der Anilidorest in 4- oder 6-Stellung befindet.



XX

Ich habe nun versucht, den Austausch der 3-Hydroxylgruppe gegen den Anilinrest durch Methylierung zu verhindern. Mein Gedanke war, das durch Umsetzung des Dimethoxybrom-pyridins mit Anilin zu erwartende 2,3-Dimethoxyanilido-pyridin durch Hydrolyse in den 2,3-Dimethyläther eines Trioxypyridins überzuführen und daraus durch Entmethylierung ein Trioxypyridin zu gewinnen. Die Stellung des Broms im Dioxypyridin mußte sich dann ergeben, je nachdem das erhaltene Trioxypyridin identisch mit Pyromekazonsäure (2,3,4-Trioxypyridin) [12]) oder von ihr verschieden (noch nicht bekanntes 2,3,6-Trioxypyridin) war.

Die weitere Methylierung des 2-Methoxy-3-oxy-?-brompyridins ließ sich mit Diazomethan glatt bewerkstelligen. Aber die Umsetzung des Dimethyläthers mit Anilin führte zu keinem Ergebnis. Es konnte wohl festgestellt werden, daß beim Erhitzen der Verbindung mit Anilin unter Zusatz von Kupferpulver Bromwasserstoffbildung eintritt, aus der Anilinschmelze ließ sich aber nichts Kristallisierbares isolieren.

[12]) O. Ost, J. pr. [2] **19.** 203 [1879]; [2] **23.** 441—42 [1881]; [2] **27.** 258 [1883]; H. Meyer, M. **26.** 1328 [1905]; A. Peratoner, Gaz. **41** II. 658 [1911].

Beschreibung der Versuche.

2-Chlor-5-oxy-pyridin aus 2-Chlor-5-amino-pyridin.

9 g 2-Chlor-5-amino-pyridin[13]) werden in einer Mischung von 70 ccm Wasser und 42 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter guter Außenkühlung durch allmähliche Zugabe von 70 ccm n-Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung erwärmt man 1½ Stunden im siedenden Wasserbad, kühlt sie dann ab, stumpft die Säure durch Zugabe von 340 ccm 5 n-Natronlauge ab und neutralisiert den Rest durch Eintragen von gepulvertem Kaliumbikarbonat. Der rote Niederschlag, der sich während des Neutralisierens abgeschieden hat, wird abfiltriert und verworfen. Dem wässrigen Filtrat entzieht man das Chloroxypyridin durch mehrmaliges Ausäthern. Nach dem Abdestillieren der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung verbleibt ein gelblicher fester Rückstand (1,32 g), der beim Umlösen aus Toluol farblose, nadelige Kristalle vom Schmp. 157,5°—158° liefert. Die wässrige Lösung der Substanz gibt wie 2-Chlor-3-oxy-pyridin[14]) eine rotviolette Eisenchloridreaktion. Eine Mischprobe mit dem Walz'schen Präparat (Schmp. 166°)[15]) fing schon bei etwa 120° zu schmelzen an und war bei 130° fast vollständig verflüssigt.

4,930 mg Subst.: 8,395 mg CO_2, 1,40 mg H_2O.
0,1361 g Subst.: 12,8 ccm (16°, 729 mm).
3,369 mg Subst.: 0,925 mg AgCl[16]).

C_5H_4ONCl	Ber.	C 46,34	H 3,11	N 10,81	Cl 27,38.
	Gef.	C 46,46	H 3,18	N 10,65	Cl 27,46.

2,3-Dioxypyridin aus Furfurol, Brom und Ammoniak.

Die Bromierung von Furfurol in wässriger Lösung kann ebensogut wie nach der Walz'schen Vorschrift mit Bromwasser auch mittels Kaliumbromid-bromat-gemisch und verdünnter

---

[13]) Mills und Widdows, Journ. chem. Soc. London, **93.** 1372—1384 [1908].
[14]) Walz, Dissertation S. 50.
[15]) Walz gibt 164° an.
[16]) C-H- und Cl-Bestimmung wurden von Dr. Schöller, Berlin ausgeführt.

Schwefelsäure vorgenommen werden. Das letztere Verfahren hat den Vorteil, daß das Brom leichter zu dosieren ist und konzentrierter gearbeitet werden kann. Seine Anwendung empfiehlt sich daher besonders dann, wenn die bromierte Furfurollösung im weiteren Arbeitsgang zur Trockene eingedampft werden muß.

Eine Lösung von 32 g Furfurol in 300 ccm Wasser wird mit einer solchen von 66,5 g Kaliumbromid und 18,6 g Kaliumbromat in 300 ccm Wasser vereinigt. In die Mischung läßt man unter Rühren 100 ccm 2 n-Schwefelsäure eintropfen, wobei darauf zu achten ist, daß die Reaktionsflüssigkeit sich nicht über 35 ° erwärmt [17]). Hierzu gibt man dann konzentrierte Ammoniakflüssigkeit in kleinem Überschuß. — Von 20%igem Ammoniak sind etwa 60 ccm erforderlich. — Die hierdurch tiefdunkel gefärbte Lösung hinterläßt beim Eindampfen einen schwarzbraunen Rückstand, den man mit absolutem Alkohol auskocht. Das beim Konzentrieren des alkoholischen Auszuges auskristallisierende 2,3-Dioxypyridin reinigt man durch Umkristallisieren aus Wasser. Die Rohausbeute beträgt 20 %, die Reinausbeute 15 % der Theorie. Schmp. 246 ° (unter Zersetzung). Eine Mischprobe mit einem Präparat von Walz ergab keine Depression.

2-Methoxy-3-oxy-pyridin.

Man schüttelt eine Lösung von 6 g Dioxypyridin in 60 ccm 15%iger Natronlauge mit 10 g Dimethylsulfat, das in kleinen Portionen zugegeben wird, unter zeitweiser Kühlung solange, bis sich das Dimethylsulfat aufgelöst hat. Dann säuert man mit verdünnter Mineralsäure an und neutralisiert durch Eintragen von gepulvertem Kaliumbikarbonat. Nun wird der entstandene Methyläther der Lösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Beim Abdestillieren der vereinigten mit Natriumsulfat getrockneten Chloroformauszüge bleiben 5 g rötlich gefärbtes Methoxy-oxy-pyridin zurück. Ich hatte zunächst versucht, die Substanz durch Umkristallisieren aus Ligroin (Sdp. 120 °—180 °), das verhältnismäßig schwer löst, zu reinigen, konnte aber auf diese Weise kein völlig farbloses Präparat erhalten. Dagegen führte eine Destillation im Vakuum (Säbelkolben) zum Ziel. Das sofort kristallin erstarrte Destillat löste ich nochmals in Tetrachlorkohlenstoff um und erhielt dabei die Sub-

[17]) Da das gesamte aus Bromid und Bromat durch Schwefelsäure freigemachte Brom bei der Reaktion in Bromwasserstoff übergeht, so ist es nicht erforderlich, die von der Gleichung $5\ KBr + KBrO_3 + 3\ H_2SO_4 = 3\ K_2SO_4 + 3\ Br_2 + 3\ H_2O$ geforderte Menge Schwefelsäure und Bromid anzuwenden. In der oben gegebenen Vorschrift ist die Menge der Schwefelsäure stark reduziert. Man könnte wohl aber auch die Bromidmenge verringern. Theoretisch müßte es ausreichen, wenn man auf ein Mol Furfurol ein Drittel Mol $KBrO_3$, ein Sechstel Mol H_2SO_4 und eine Kleinigkeit KBr zur Anwendung brächte. Ein Versuch mit diesen Mengenverhältnissen ist aber nicht ausgeführt worden.

stanz in farblosen Nadeln, die zwischen 129,5°—130° schmolzen. Blaue Eisenchloridreaktion.

0,1414 g Subst.: 0,2986 g CO_2, 0,0729 g H_2O.
0,1471 g Subst.: 14,5 ccm N (15°, 732 mm).
$C_6H_7O_2N$ Ber. C 57,58 H 5,64 N 11,20.
Gef. C 57,59 H 5,76 N 11,25.

2,3-Dioxy-?-brom-pyridin.

Man löst einerseits 38 g Furfurol in 100 ccm Äther, andererseits 64 g (= 21 ccm) Brom in 200 ccm Äther, der durch Stehen in einer Eis-Kochsalzmischung gut abgekühlt ist[18]).

In einem Scheidetrichter von zwei Liter Inhalt, in dem sich 250 ccm Wasser von 0° befinden, gießt man zuerst die Furfurollösung und dann in einem Zug die Bromlösung. Hierauf ist sofort kräftig und unter häufigem Öffnen des Hahnes zu schütteln. Wird mit dem Schütteln nach der Zugabe der Bromlösung nicht unmittelbar begonnen, so kommt der Äther infolge der großen Reaktionswärme zum Sieden und schäumt über. Das Schütteln ist solange fortzusetzen, bis die Bromfarbe verschwunden ist. Hierauf wird die wässrige Phase in einen Erlenmeyer von einem Liter Inhalt, in dem sich ungefähr 20 g Natriumbikarbonat befinden, abgelassen und unter Schütteln durch weitere Zugabe von Natriumbikarbonat neutralisiert. Wenn die Kohlensäureentwicklung beendet ist, fügt man eine vorher bereitete etwa 40° warme Lösung von 100 g Ammonacetat in 100 ccm Wasser hinzu und setzt das Schütteln noch solange fort, bis sich aus der dunkelbraun gewordenen Lösung das Bromdioxypyridin abzuscheiden beginnt. Sobald die Kristallisation (23 g) sich abgesetzt hat, wird abgesaugt. Das kakaobraune Rohprodukt wird zur Reinigung in etwa 300 ccm Eisessig aufgeschlemmt, wieder abgesaugt, mit Methylalkohol nachgewaschen und aus Eisessig, der ziemlich schwer löst, oder aus einer Mischung von vier Volumteilen Eisessig und einem Volumteil konzentrierter Salzsäure nach Bedarf umkristallisiert. Nahezu farblose silberglänzende Blättchen, die in Wasser und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Im Schmelzpunktsapparat erhitzt, färben sie sich ab 240° dunkler, werden schließlich ganz schwarz und zersetzen sich plötzlich unter starker Gasentwicklung bei 272°—275° zu einer kohligen Masse. Die wässrige Lösung nimmt trotz der geringen Konzentration beim Versetzen mit einem Tropfen Eisenchloridlösung eine tiefblaue Farbe an.

[18]) Das hier gewählte molekulare Verhältnis (1 : 1) hat sich als günstig erwiesen. Die Anwendung von mehr Brom (2 Mol auf 1 Mol Furfurol) entsprechend der Gleichung $C_5H_4O_2 + 2\,Br_2 + NH_3 = C_5H_4O_2NBr + 3\,HBr$ hat die Ausbeute nicht verbessert, aber das Arbeiten während der Bromierung erschwert.

0,2332 g Subst.: 0,2704 g CO_2, 0,0482 g H_2O.
0,2048 g Subst.: 13,1 ccm N (19°, 740 mm).
0,2004 g Subst.: 0,1984 g AgBr.

$C_5H_4O_2NBr$	Ber.	C 31,59	H 2,12	N 7,37	Br 42,13.
	Gef.	C 31,62	H 2,31	N 7,28	Br 42,07.

2-Methoxy-3-oxy-?-brom-pyridin.

Eine Lösung von 15 g 2,3-Dioxybrompyridin in 200 ccm 15%iger Natronlauge wird nach und nach mit 34 g Dimethylsulfat versetzt und durchgeschüttelt, wobei einer stärkeren Erwärmung durch Außenkühlung entgegenzuwirken ist. Im Laufe der Methylierung scheidet sich das in Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz des Methylierungsproduktes kristallinisch ab. Es wird abgesaugt, in heißem Wasser gelöst und durch Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure zerlegt. Das hierbei sich ausscheidende freie Methoxy-oxy-pyridin wird von Benzin und Benzol nur wenig aufgenommen. Zum Umkristallisieren benutzt man Methyl- oder Äthylalkohol, die in der Wärme mäßig leicht lösen, oder aber Wasser, das die Substanz schwerer aufnimmt. Farblose Nadeln, die bei 201° schmelzen. Ihre wässrige Lösung gibt auch in starker Verdünnung noch eine tiefblaue Eisenchloridreaktion.

0,2747 g Subst.: 0,3579 g CO_2, 0,0762 g H_2O.
0,2220 g Subst.: 13,5 ccm N (17°, 730 mm).
0,2233 g Subst.: 0,2047 g AgBr.

$C_6H_6O_2NBr$	Ber.	C 35,30	H 2,96	N 6,86	Br 39,01.
	Gef.	C 35,53	H 3,10	N 6,87	Br 39,18.

2,3-Dimethoxy-?-brom-pyridin.

Zu einer Suspension von 5 g gepulvertem 2-Methoxy-3-oxy-brom-pyridin in 100 ccm Methylalkohol fügt man solange portionenweise eine ätherische Lösung von Diazomethan bis die Stickstoffentwicklung ausbleibt und die gelbe Farbe des Diazomethans nicht mehr sofort verschwindet. Bei dieser Operation geht alles Ausgangsmaterial in Lösung. Den beim Abdestillieren des Äther-Methylalkohols verbleibenden kristallinen Rückstand preßt man auf Ton ab. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt, das sich leicht reinigen läßt, ist nahezu quantitativ. Zum Umkristallisieren habe ich Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und ein Gemisch von einem Volumteil Benzol mit vier Volumteilen Petroläther (75°—95°) benutzt. Am besten aber eignet sich Wasser, obwohl die Substanz darin wesentlich leichter löslich ist als der Monomethyläther. Bei der Reinigung gehen

etwa 20 % des Materials verloren. Farblose, flache nadelige Prismen, die bei 112½ ° schmelzen.

0,1814 g Subst.: 0,2558 g CO_2, 0,0650 g H_2O.
0,1810 g Subst.: 10,3 ccm N (23 °, 736 mm).
0,1975 g Subst.: 0,1710 g AgBr.

$C_7H_8O_2NBr$	Ber.	C 38,53	H 3,69	N 6,42	Br 36,66.
	Gef.	C 38,45	H 4,01	N 6,32	Br 36,84.

2-Oxy-3,?-dianilido-pyridin.

Man erhitzt Dioxybrompyridin mit überschüssigem frisch destilliertem Anilin (auf je 1 g Pyridinderivat 3 ccm Anilin) solange zum Sieden, bis alles in Lösung gegangen ist (3—5 Minuten). Beim Erkalten erstarrt die Anilinschmelze zu einem Kristallbrei. Zur Entfernung des überschüssigen Anilins destilliert man nun entweder mit Wasserdampf oder man digeriert die Schmelze mit Äther, filtriert das zurückbleibende Gemisch von Dianilidooxypyridin und Anilinbromhydrat ab und zieht zur Beseitigung des letzteren mit Wasser aus. Der gelbe Rückstand liefert, aus Alkohol umkristallisiert, lange gelbe Nadeln, die nach der Analyse ein Molekül Alkohol enthalten. Im Schmelzpunktsapparat langsam erhitzt, verflüssigt sich die Substanz bei 172 °—173 °. Mit Mineralsäuren erwärmt, spaltet sie Anilin ab. Beim Aufbewahren färbt sich die Substanz dunkelbraun und erleidet weitgehende Zersetzung.

0,1647 g Subst.: 0,4287 g CO_2, 0,0955 g H_2O.
0,1807 g Subst.: 21 ccm N (18 °, 731 mm).

$C_{17}H_{15}ON_3 \cdot C_2H_5OH$	Ber.	C 70,57	H 6,55	N 13,00.	
	Gef.	C 70,82	H 6,48	N 13,11.	

2-Methoxy-3,?-dianilido-pyridin.

Die Darstellung erfolgt auf dieselbe Weise, wie die der nichtmethylierten Substanz: 10 g 2-Methoxy-3-oxy-?-brom-pyridin werden mit 25 ccm frisch destilliertem Anilin 2—3 Minuten lang zum Sieden erhitzt, wobei alles in Lösung geht. Nach dem Erkalten stellt die Schmelze einen dicken, roten Kristallbrei dar, der erst mit Äther, dann mit Wasser ausgezogen wird. Man erhält 11—12 g in Äther und Wasser unlösliche Substanz, die beim Umlösen aus Alkohol, Benzol oder Benzin (120—180 °) lange blaßgelbe Nadeln liefert. Die aus Alkohol gewonnenen Kristalle schmelzen, lufttrocken geworden, bei 140—145 ° unter Gasentwicklung, nach mehrtägigem Aufbewahren aber scharf bei 160 ° ohne Gasentwicklung (braune Schmelze). Das aus Benzol gewonnene Präparat schmilzt bei 161 °,

aber auch hier beobachtet man, daß ab 140—145° eine Veränderung der Substanz vor sich geht. Beim Umlösen aus Benzin scheint die Substanz teilweise Zersetzung zu erleiden, da sich die Lösung beim Erwärmen stark braun färbt. Die aus Benzin erhaltenen lufttrockenen Kristalle beginnen bei 145° unter schwacher Gasentwicklung zu schmelzen und sind bei 150° vollständig verflüssigt. Aus den Analysen muß geschlossen werden, daß die Substanz je ein halbes Molekül Kristallösungsmittel enthält.

a) Präparat aus Alkohol kristallisiert:

1. 0,1562 g Subst.: 0,4186 g CO_2. 0,0882 g H_2O.
   0,1532 g Subst.: 18,2 ccm N (16°, 738 mm).
2. 0,1682 g Subst.: 0,4513 g CO_2. 0,0946 g H_2O.
   0,1731 g Subst.: 21,3 ccm N (17°, 729 mm).

$C_{18}H_{17}ON_3$	Ber.	C 74,18	H 5,89	N 14,43.
$C_{18}H_{17}ON_3 + \frac{1}{2}C_2H_5OH$	Ber.	C 72,57	H 6,41	N 13,38.
	Gef. 1.	C 73,09	H 6,31	N 13,62.
	Gef. 2.	C 73,17	H 6,29	N 13,85.

b) Präparat aus Benzol kristallisiert:

0,1649 g Subst.: 0,4580 g CO_2. 0,0935 g H_2O.
0,1698 g Subst.: 19,8 ccm N (18°, 730 mm).

$C_{18}H_{17}ON_3$	Ber.	C 74,18	H 5,89	N 14,43.
$C_{18}H_{17}ON_3 + \frac{1}{2}C_6H_6$	Ber.	C 76,32	H 6,11	N 12,73.
	Gef.	C 75,75	H 6,46	N 13,13.

Die Analysen zeigen, daß alle Präparate bereits einen Teil des Kristallösungsmittels abgegeben hatten. Beim Versuch vor der Verbrennung durch Erhitzen in der Trockenpistole auf 100° vom Kristallösungsmittel zu befreien, färbte diese sich olivgrün.

2-Methoxy-3-anilido-?-oxy-pyridin.

Übergießt man Dianilidomethoxypyridin (5 g) mit konzentrierter Salzsäure (25 ccm), so backt die Substanz sofort zusammen, wird dunkelgrün und geht allmählich mit tief dunkelgrüner Farbe in Lösung. Nach kurzer Zeit aber schlägt der Farbton in Rot um. Hierauf erwärmt man noch fünf Minuten im siedenden Wasserbad, läßt wieder erkalten und stumpft die Säure durch Zugabe von 2 n-Natronlauge ab. Dabei fällt das Hydrolysierungsprodukt aus. Man saugt die Fällung ab und kocht sie mit etwas Alkohol aus. Ausbeute 3 g.

Zum Umkristallisieren hat sich nur Eisessig als brauchbar erwiesen. Man erhält die Verbindung daraus in derben aber bräunlich gefärbten Kristallen. Die Färbung ist offenbar durch die Einwirkung

des Luftsauerstoffs auf die Lösungen veranlaßt. Ich habe deshalb das Umkristallisieren in Stickstoffatmosphäre vorgenommen, konnte aber auch auf diese Weise kein völlig farbloses Präparat erhalten. Die Kristalle waren immer noch mit einem starken Stich ins Grünlichgraue behaftet. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsapparat färbten sie sich von etwa 195° an dunkel und schmolzen scharf bei 138—139°.

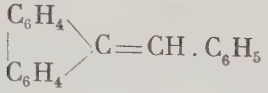
0,1734 g Subst.: 0,4230 g CO_2, 0, 0905 g H_2O.
5,418 mg Subst.: 0,631 ccm N (23°, 730 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2$	Ber.	C 66,63	H 5,59	N 12,96.
	Gef.	C 66,53	H 5,84	N 12,90.

Über die vermeintlichen isomeren 9-Benzal- und 9-Anisal-fluorene.

Durch die Auffindung einer Anzahl isomerer Derivate des Indens, Anthracens und Fluorens, deren Existenz mit der hergebrachten Anschauung über diese kondensierten Ringsysteme (uniplanare Lage der Ringe) nicht vereinbar zu sein schien, sahen sich W. Schlenk und E. Bergmann[19]) zu der Annahme veranlaßt, daß in solchen Ringsystemen die Ringebenen miteinander Winkel bilden („Ringneigung"). Zu den von Schlenk und Bergmann aufgefundenen „überzähligen" Isomeriefällen gehört auch der des 9-Benzal- und 9-Anisal-fluorens. Als ich begann, mich damit zu beschäftigen, war bereits eine Nachprüfung der Befunde von Schlenk und Bergmann in anderen Fällen vorgenommen worden[20]). Es hatte sich dabei gezeigt, daß kein Grund besteht, die bisherige bewährte Vorstellung von der Lage der Ringe bei den genannten Ringsystemen aufzugeben. In Anbetracht der theoretischen Bedeutung der Sache schien es aber erforderlich, daß hier restlos Klarheit geschaffen würde. Deshalb wurde mir die Aufgabe gestellt, den Isomeriefall des 9-Benzal- und 9-Anisal-fluorens zu untersuchen.

9-Benzal- und 9-Anisal-fluoren sind zuerst von Thiele und Henle[21]) durch Kondensation von Fluoren mit Benzaldehyd bzw. Anisaldehyd mittels Natriumäthylatlösung dargestellt worden. (Benzalfluoren (I) Schmp. 76°, Anisalfluoren (II) Schmp. 128—129°[22]).



I

II

[19]) A. **463.** 125—227 [1928]; B. **62.** 745 [1929].

[20]) J. Meisenheimer und W. Theilacker, A. **469.** 26 [1929]; H. Meerwein und A. Migge, B. **62.** 1046 [1929]; A. Kliegl, B. **62,** 1327 [1929]; K. Ziegler und F. Größmann, B. **62.** 1768 [1929]; E. Haack, B. **62.** 1771 [1929]; R. Schmidt, B. Stein und C. Bamberger, B. **62.** 1890 [1929].

[21]) J. Thiele und F. Henle, A. **347.** 296, 300 [1906].

[22]) Ich fand den Schmelzpunkt 130—131°.

Bei der Wiederholung dieser Kondensationen fanden Schlenk und Bergmann, daß daneben in sehr geringer Menge noch je ein zweites tieferfarbiges Kondensationsprodukt entsteht, das sie lediglich auf Grund der Analyse für ein isomeres 9-Benzal- bzw. 9-Anisal-fluoren ansprachen. Ich will die von Thiele und Henle beschriebenen Verbindungen im folgenden als α-Formen, die von Schlenk und Bergmann aufgefundenen „Isomeren" (Benzalfluoren: Schmp. 153—154°, Anisalfluoren: Schmp. 145°) als β-Formen bezeichnen. Offensichtlich handelt es sich hier um Analogiefälle. Man wird daher die in dem einen Fall erzielten Erkenntnisse auf den andern übertragen dürfen.

Mit β-Anisalfluoren, das immerhin noch etwas besser zugänglich ist als die β-Benzalverbindung, habe ich Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt und bin dabei zu denselben Ergebnissen gelangt wie Schlenk und Bergmann. Weiterhin habe ich α- und β-Anisalfluoren mit Ozon gespalten: Als Spaltprodukte ergaben sich in beiden Fällen Fluorenon und Anisaldehyd. Das gleichartige Verhalten bei der Ozonspaltung zeigt, daß in der β- wie in der α-Verbindung ein Fluoren-9-Derivat vorliegt. Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung scheinen dafür zu sprechen, daß man es hier in der Tat mit Isomeren zu tun hat. Aber die stereochemische Deutung, die Schlenk und Bergmann für die Isomerie gaben, kann unmöglich zutreffend sein; denn mit ihr ist eine Eigenschaft der β-Formen nicht in Einklang zu bringen, die sie selbst stark betonen: die tiefere Farbe. Selbstverständlich habe ich in Betracht gezogen, daß die intensive Farbe der β-Formen in anhaftenden färbenden Verunreinigungen ihren Grund haben könnte. Bei einigen in das Orange spielenden Präparaten von β-Anisalfluoren habe ich auch das Vorhandensein einer farbvertiefenden Verunreinigung feststellen können. Schließlich bin ich aber doch zu der Überzeugung gelangt, daß es sich bei der tieferen Farbe der β-Formen im wesentlichen um Eigenfarbe handelt. Ich war daher bemüht, eine Deutung für die Isomerie zu finden, durch die der beträchtliche Farbunterschied der Isomeren erklärt wird. In diesem Bestreben bin ich dazu gekommen, das Verhalten der Isomeren bei der Hydrierung zu untersuchen.

Die Hydrierung der α-Verbindungen ist schon von Thiele und Henle[23]) mittels Aluminiumamalgam in feuchtem Äther bewerkstelligt worden. Sie führt glatt zu 9-Benzyl- bzw. 9-Anisyl-fluoren. Meine Versuche, β-Anisalfluoren auf gleiche Art zu hydrieren, verliefen insofern ungünstig, als die Hydrierung ein Gemisch von Stoffen ergab, von denen einer durch große Schwerlöslichkeit in allen gebräuchlichen organi-

[23]) J. Thiele und F. Henle, A. **347**, 298, 300 [1906].

schen Lösungsmitteln und hohem Schmelzpunkt (272—273°) ausgezeichnet war. Diese Eigenschaften ließen vermuten, daß hier, ähnlich wie bei der Pinakonbildung, zwei Moleküle zusammen reduziert worden waren. Ein solches Hydrierungsprodukt wäre meinen Zwekken wohl kaum dienlich gewesen. Da zudem die Versuche bezüglich der übrigen Hydrierungsprodukte nicht gleichmäßig ausfielen, so sah ich mich mit Rücksicht auf die Kostbarkeit des Untersuchungsmaterials veranlaßt, sie abzubrechen.

Bessere Erfolge habe ich mit der katalytischen Hydrierung unter Anwendung von Platinmohr als Katalysator erzielt. Diese leistet bei den α-Verbindungen genau dasselbe wie die Hydrierung mit Aluminiumamalgam, unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen wird 9-Benzyl- bzw. 9-Anisyl-fluoren gebildet. Die β-Verbindungen dagegen addieren unter den gleichen Versuchsbedingungen vier Wasserstoffatome. Dieses verschiedene Verhalten der Isomeren bei der Hydrierung ist mit der Erklärung, die Schlenk und Bergmann für die Isomerie geben, unvereinbar.

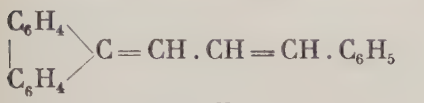
Die Gewinnung der β-Isomeren nimmt leider recht viel Zeit in Anspruch und die Ausbeuten sind, wie schon gesagt, sehr gering. Die Untersuchung schritt deshalb nur langsam vorwärts.

Nachdem ich das Tetrahydroderivat des „β-Anisalfluorens" noch durch Kochen mit Eisessigbromwasserstoffsäure entmethyliert hatte, sah sich A. Kliegl veranlaßt, meine bisherigen Resultate im Anschluß an eine Arbeit über die vermeintliche Isomerie bei 9-Benzoylfluoren bekannt zu geben[24]). Dies hatte zur Folge, daß ihn K. Ziegler brieflich auf die große Ähnlichkeit des „β-Benzalfluorens" (Schmp. 153—154°) mit dem von Thiele und Henle[25]) dargestellten 9-Cinnamylidenfluoren (III) (Schmp. 154,5°) aufmerksam machte und die Vermutung äußerte, daß die beiden Stoffe identisch seien. Wenige Tage später hat den gleichen Verdacht Pfeiffer in einem Schreiben an A. Kliegl geäußert. Auf die gleiche Spur war ich aber schon durch eine Beobachtung von Schlenk und Bergmann gewiesen worden, über die sie in einer zu jener Zeit erschienenen Veröffentlichung berichteten[26]). Bei der Kondensation von Fluoren mit α-Naphtaldehyd durch alkoholische Natriumäthylatlösung erhielten sie neben dem erwarteten 9-(α-Naphtyliden)-fluoren noch ein weiteres Reaktionsprodukt, das sie — wohl auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung — für 1-Biphenylen-4-naphtyl-1,3-butadien (IV) ansprachen. „Die Bildung dieses Körpers" — so führen sie aus — ist nur so zu deuten, daß der als Lö-

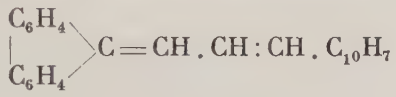
---

[24]) A. Kliegl, F. Weng, G. Wiest, B. **63**, 1262 [1930].
[25]) J. Thiele und F. Henle, A. **347**. 303 [1906].
[26]) W. Schlenk und E. Bergmann, A. **479**. 56 [1930].

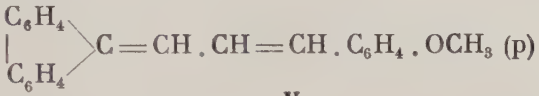
sungsmittel dienende Alkohol bei Gegenwart von Äthylat zum Teil zu Acetaldehyd oxydiert wird, letzterer sich mit Naphtaldehyd zu einem Analogon des Zimtaldehyds kondensiert und endlich Kuppelung mit Fluoren eintritt". Auf ganz analoge Weise könnte bei der Kondensation von Fluoren mit Benzaldehyd bzw. Anisaldehyd Cinnamyliden- und (p-Methoxy-cinnamyliden)-fluoren (V) als Nebenprodukt entstehen.



II



IV



V

Die Farbe der β-Verbindungen und deren auffallende Fähigkeit, bei der katalytischen Hydrierung vier Wasserstoffatome aufzunehmen, würde damit zu einer Selbstverständlichkeit werden. Die Bildung von Fluorenon und Anisaldehyd bei der Spaltung des β-Anisalfluorens mit Ozon wäre mit dieser Auffassung wohl in Einklang zu bringen, denn das Glyoxal, das bei der Spaltung von dem Mittelstück des (p-Methoxy-cinnamyliden)-fluorenmoleküls hätte geliefert werden müssen, konnte sich der Beobachtung entzogen haben [27]). Weiterhin fand dann auch das Verhalten des β-Anisalfluorens bei der Reduktion mit Natriumamalgam eine weitgehende Analogie bei Cinnamylidenfluoren: Thiele und Henle erhielten bei Anwendung dieser Reduktionsmethode auf das Cinnamylidenfluoren [28]) 2-Dihydro-cinnamylidenfluoren ($C_{22}H_{18}$ Schmp. 88°), Bis-monohydro-cinnamylidenfluoren ($C_{44}H_{34}$ Schmp. 160—161°) und einen sehr schwer löslichen Kohlenwasserstoff $(C_{22}H_{17})x$ vom Schmelzpunkt 252°. Dem stehen drei von mir bei der Reduktion des „β-Anisalfluorens" festgestellte Hydrierungsprodukte gegenüber, von denen das eine unter 100°, das andere bei etwa 164° und das dritte, sehr schwer lösliche, bei 272—273° schmilzt. Hier wie dort verschieben sich auch bei Einhaltung genau festgelegter Versuchsbedingungen „infolge unkontrollierbaren Einflusses der Temperatur, der Art der Wasserzufuhr und dergleichen die Ausbeuten an den einzelnen Produkten innerhalb gewisser Grenzen nicht unerheblich" [29]).

---

[27]) Die bei dem Versuch angewandte Ozonmenge war ausreichend, um auch (p-Methoxy-cinnamyliden)-fluoren vollständig zu spalten.

[28]) J. Thiele und F. Henle, A. **347**, 307—315 [1906].

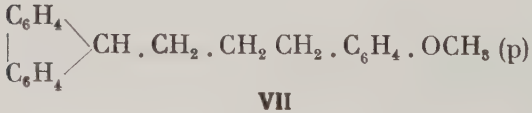
[29]) F. Henle, Über die Reaktionen der Methylengruppe im Fluoren und über die Reduktion von Aethylendoppelbindung mit Aluminiumamalgam. Diss. München 1902. S. 113—114. Vgl. hierzu meine Diss. S. 30 „Da zudem ...".

Analytisch sind Benzal- und Anisalfluoren von den entsprechenden Cinnamylidenverbindungen nicht mit Sicherheit zu unterscheiden. Das gleiche gilt von den Tetrahydroderivaten. Die Unterschiede betragen beim Kohlenstoffgehalt nur 0,06—0,4 % beim Wasserstoffgehalt 0,06—0,21 %; die Molekulargewichte differieren um weniger als 10 %.

Eine Mischprobe hat nun tatsächlich ganz zweifellos die Identität von „β-Benzalfluoren" mit 9-Cinnamylidenfluoren ergeben. Ein Vergleich der Pikrinsäureverbindungen hat das Resultat bestätigt. Ziegler hatte die Freundlichkeit, ein Präparat von p-Methoxy-cinnamylidinfluoren, dessen Darstellung bis jetzt noch nicht beschrieben ist, zur Verfügung zu stellen. Dadurch war ich in die angenehme Lage versetzt, mich ohne Umstände und Zeitverlust auch von der Identität des „β-Anisalfluorens mit 9-(p-Methoxy-cinnamyliden)-fluoren überzeugen zu können.

Aus diesen Feststellungen ergibt sich zugleich die Natur der von mir gewonnenen Hydrierungsprodukte, die somit als 1-Biphenylen-4-phenyl-butan (VI) und 1-Biphenylen-4-(p-methoxyphenyl)-butan (VII) erkannt sind.

VI



VII

Beschreibung der Versuche.

„β-Anisalfluoren" = 9-[p-Methoxy-cinnamyliden]-fluoren (V).

Zu den Angaben von Schlenk und Bergmann ist zu bemerken, daß ich trotz Anwendung verschiedener Kristallisationsmittel: Petroläther (Sdp. 75—95°), Propylalkohol, Essigester, Eisessig den von ihnen angegebenen Schmelzpunkt 145° nicht erreichen konnte. Der höchste von mir beobachtete Schmelzpunkt war 141°.

0,1404 g Subst.: 0,4556 g CO_2, 0,0744 g H_2O
0,1418 g Subst.: 0,4610 g CO_2, 0,0742 g H_2O
0,2076 g Subst.: 0,6783 g CO_2, 0,1104 g H_2O
0,1368 g Subst. in 12,7 g Naphtalin: = 0,260°

$C_{23}H_{18}O$	Ber.	C 88,99	H 5,85	Mol. Gew. 310
	Gef.	C 88,50	H 5,93	Mol. Gew. 286
		C 88,66	H 5.86	
		C 89,11	H 5.95	

Spaltung durch Ozon: Nachdem in die Chloroformlösung von 2,6 g Substanz etwa das Doppelte der berechneten Menge Ozon eingeleitet worden war, schüttelte ich sie mit Wasser durch und destillierte das Chloroform, ohne die wässrige Schicht abgetrennt zu haben, auf dem Wasserbade ab. Dann wurde Wasserdampf eingeleitet. Die ersten Anteile des Wasserdampfdestillates blieben ölig; das später übergehende erstarrte (Fluorenon, Mischprobe). Das Öl nahm ich in Äther auf und schüttelte die ätherische Lösung mehrmals mit kleinen Mengen 10%iger Natriumbisulfitlösung gründlich aus. Beim Erwärmen der vereinigten Bisulfitauszüge mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade schieden sich 0,73 g Anisal-phenyl-hydrazin ab (Mischprobe). Der Abdampfrückstand der restlichen, mit Soda gewaschenen ätherischen Lösung bestand aus Fluorenon. Insgesamt habe ich davon 1,05 g erhalten. Aus dem mit dem Soda-Auszug vereinigten Rückstand von der Wasserdampfdestillation konnten 0,24 g Anissäure (Mischprobe) isoliert werden.

Tetrahydrocinnamyliden-fluoren (1-Biphenylen-4-phenyl-butan (VI) und Tetrahydro-p-[methoxy-cinnamyliden]-fluoren (1-Biphenylen-4-p-methoxyphenyl-butan).

Die Hydrierung von Cinnamyliden- und p-Methoxy-cinnamylidenfluoren („β-Benzal- und β-Anisalfluoren", je 1 g Substanz) wurde mit Platinmohr, 0,1 g, in Essigesterlösung bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck bewerkstelligt. Aufgenommen wurden zwei Mol Wasserstoff. Der Abdampfrückstand der filtrierten, vollkommen farblosen Lösung betrug je 0,9 g und war einheitlich. Zum Umkristallisieren bediente ich mich in beiden Fällen eines Gemisches von einem Volumteil Aceton und zwei Volumteilen Methylalkohol. Da dieses ziemlich leicht löst, darf nur wenig davon angewandt werden; auch empfiehlt es sich, vor dem Absaugen in Kältemischung oder zum mindesten mit Eiswasser abzukühlen.

1-Biphenylen-4-phenyl-butan: Schmp. 71°.

0,1401 g Subst.: 0,4770 g CO_2, 0,0894 g H_2O
$C_{22}H_{20}$ Ber. C 92,91 H 7,09. Gef. C 92,86 H 7,14.

1-Biphenylen-4-[p-methoxy-phenyl]-butan: Schmp. 61,5—62°.

0,1357 g Subst.: 0,4342 g CO_2, 0,0860 g H_2O.
$C_{23}H_{22}O$ Ber. C 87,85 H 7,06. Gef. C 87,26 H 7,09.

9-[p-oxybenzyl]-fluoren.

Um die Entmethylierung von 9-Anisalfluoren hat sich bereits Henle[30]) vergeblich bemüht. Deshalb schien es mir ratsam, ehe ich mich an die Entmethylierung des nur noch in geringer Menge zur Verfügung stehenden Tetrahydro-p-methoxy-cinnamylidin-fluorens machte, einen Vorversuch mit Anisylfluoren anzustellen. Die Spaltung bietet aber in beiden Fällen keine Schwierigkeit.

1 g Anisfluoren wird mit einer Mischung von 6 g Eisessig und 1 g Bromwasserstoffsäure (s = 1,49) zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann versetzt man das Reaktionsgemisch mit der vierfachen Menge Wasser und äthert aus. Die mit Soda gewaschene und mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt beim Abdampfen 0,9 g Substanz, die aus Petroläther umkristallisiert bei 164 bis 165° schmilzt. Ein besseres Präparat erhält man durch Reinigung über das Natriumsalz. Man löst das Rohprodukt heiß in möglichst wenig 2 n-Natronlauge auf. Aus der filtrierten, gelben (?) Lösung kristallisiert nach dem Erkalten des Natriumsalz langsam aus. Man saugt es ab, suspendiert es in Wasser, durch das es schon weit-

[30]) F. Henle, Diss. München 1902, S. 89—90.

gehend hydrolytisch gespalten wird und sättigt mit Kohlensäure. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Benzin (120—180°): 164,5 bis 165°.

0,1913 g Subst.: 0,6170 g CO_2, 0,1028 g H_2O.
$C_{20}H_{16}O$ Ber. C 88,19 H 5,92. Gef. C 87,97 H 6,01.

1-Biphenylen-4-[p-oxy-phenyl]-butan (VII).

Die Entmethylierung des Biphenylen-methoxy-phenylbutans kann auf analoge Weise bewerkstelligt werden, wie die des Anisylfluorens. Auf 1 g Ausgangsmaterial werden 50 g einer Mischung von sechs Gewichtsteilen Eisessig und einem Gewichtsteil Bromwasserstoffsäure (s = 1,49) angewandt. Das Rohprodukt, das beim Abdestillieren der ätherischen Lösung zurückbleibt, wird mit Pentan durchgearbeitet, bis es kristallinisch geworden ist. Die Reinigung erfolgt durch Umlösen in Pentan, indem man das Rohprodukt im Soxleth-Apparat damit behandelt, bis alles aus der Extraktionshülse herausgelöst ist. Schon während der Extraktion beginnt sich im Extraktionskolben das Biphenylen-p-oxyphenylbutan in zu Büscheln vereinigten farblosen Nadeln auszuscheiden, während etwa vorhandenes unverändertes Ausgangsmaterial in der Mutterlauge verbleibt. Schmp. 101,5—102°. Die Substanz löst sich in heißer verdünnter Natronlauge klar auf.

0,1425 g Subst.: 0,4584 g CO_2, 0,0853 g H_2O.
0,1400 g Subst.: 0,4490 g CO_2, 0,0833 g H_2O.
$C_{22}H_{20}O$ Ber. C 87,99 H 6,72. Gef. C 87,73 H 6,70.
C 87,47 H 6,66.

Lebenslauf.

Ich, Fritz Weng, bin am 17. August 1901 in Adelsheim (Baden) als Sohn des Apothekenbesitzers Dr. Wilhelm Weng und seiner Ehefrau Thekla geb. Riecker, geboren. Vom Frühjahr 1908 bis Frühjahr 1912 besuchte ich die Volksschule in Adelsheim, von da ab das Gymnasium in Wertheim am Main bis 1915 und dann das Realgymnasium in Heilbronn a. N., wo ich 1920 die Reifeprüfung bestand. Nach der Reifeprüfung widmete ich mich dem Apothekerberuf und legte 1922 in Karlsruhe die pharmazeutische Vorprüfung ab. Im Wintersemester 1923/24 begann ich das Studium der Pharmazie in Würzburg. Von Sommersemester 1924—1926 setzte ich das Studium an der hiesigen Universität fort. Im Sommersemester 1926 legte ich das pharmazeutische Staatsexamen, im Wintersemester 1926/27 das erste chemische Verbandsexamen ab. Im Sommersemester 1927 studierte ich in München weiter und kehrte von dort im Wintersemester 1927/28 wieder an die hiesige Universität zurück. Das zweite Verbandsexamen legte ich im Sommersemester 1929 ab. Seither arbeitete ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Kliegl an meiner Dissertation. Seit 1. November 1927 bekleide ich die Stellung eines außerordentlichen Assistenten am Chemischen Institut Tübingen.